

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 594 021 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93116415.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 69/00, C08K 5/51,**
/(C08L69/00,67:02,51:04,27:18)

(22) Anmeldetag: **11.10.93**

(30) Priorität: **22.10.92 DE 4235642**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.94 Patentblatt 94/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**
Gneisenaustrasse 15a
D-41539 Dormagen(DE)
Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**
Wolfskaul 4
D-51061 Köln(DE)
Erfinder: **Beicher, Horst, Dipl.-Ing.**
Seidenstrasse 11
D-47918 Tönisvorst(DE)

(54) **Flammwidrige Formmassen.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch einen Zusatz von Polyalkylenterephthalat und einem oligomeren Phosphat im mechanischen Eigenschaftsniveau sowie in der thermischen Stabilität wesentlich verbessert sind.

EP 0 594 021 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch einen Zusatz von Polyalkylenterephthalat und einem oligomeren Phosphat im mechanischen Eigenschaftsniveau sowie in der thermischen Stabilität wesentlich verbessert sind.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polyte-
trafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können bei hohen Verarbeitungstemperaturen auf den Formkörpern Beein-
trächtigungen der Oberflächenqualität auftreten. Außerdem können Defizite bei der Spannungsrißbeständig-
keit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbo-
nat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als
Flammschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei
der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z.B.
dem Verarbeitungsprozess gegenüber.

Diphosphate sind als Flammschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen
Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie
Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flamm-
schutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte
Thermostabilität und Kerbschlagzähigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats in Verbindung mit
Polyalkylenterephthalaten zu Polycarbonat-Formmassen.

In EP-A 0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copoly-
mer oder Pfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Zur Her-
stellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft
nicht ausreichend.

Gemäß JP 59 193 920 werden flammwidrige Polyester wie Polyalkylenterephthalate durch Polykonden-
sation von Ethylenglykol, Terephthalsäure und Hydrochinondiphosphat in Gegenwart von Antimonoxid,
Kobaltacetat und anorganischen Phosphaten erhalten. Die dort beschriebenen Mischungen weisen jedoch
ein mechanisches Eigenschaftsniveau auf, das für viele Anwendungen in der Datentechnik nicht ausreicht.
Die Anwendung von Schwermetallen macht darüberhinaus eine Wiederverwertung solcher Formmassen
problematisch.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen mit
ausgezeichneter Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit sowie einer sehr guten thermischen
Beständigkeit unter Verarbeitungsbedingungen herstellen lassen, wenn eine Additiv-Kombination aus einem
Polyalkylenterephthalat und einem oligomeren Phosphat zugesetzt wird. Diese Formmassen eignen sich
insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungs-
temperaturen und -Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

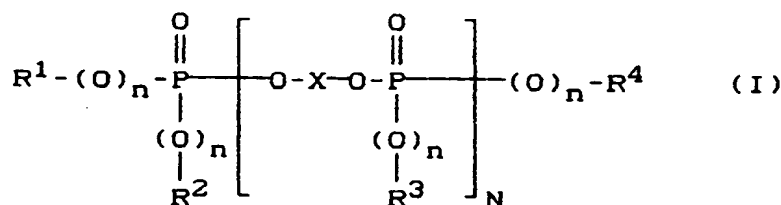
Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus

A) 40 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-
teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teilen
eines Polyalkylenterephthalats,

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-
Teilen eines Pfcopolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen
einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

R¹, R², R³, R⁴ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-

Aralkyl,
 n unabhängig voneinander 0 oder 1,
 N 0,5 bis 5 und
 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

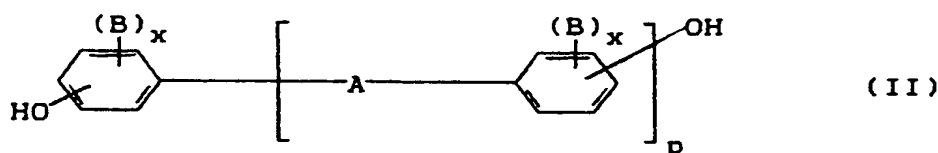
und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die Summe aller Gewichtsteile A + B + C + D + E ergibt 100.

Komponente A

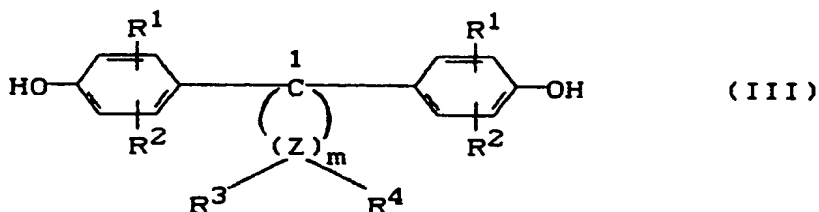
Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



worin

A eine Einfachbindung, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, -S- oder $-\text{SO}_2$ -,
 B Chlor, Brom
 x 0, 1 oder 2 und
 p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III),



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,
 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,
 R^3 und R^4 für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an

geeigneten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.
Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (I) und/oder (II).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester carbonate ersetzt werden.

Komponente B

Polyalkylenterephthalate B) im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte. Sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Carl Hanser-Verlag, München, 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate B) können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain- und/oder Cyclohexadiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate B) können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, anderer aliphatischer Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Dirole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-di-methanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und/oder 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 647, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate B) können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und/oder Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate B), die allein aus Terephthalsäure oder deren reaktionsfähigen Derivaten (B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat) hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Die als Komponente B) vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25 °C.

Komponente C

Die Pffropfpolymerisate C) umfassen z.B. Pffropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393 - 406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C) umfassen Pffropfpolymerisate aus:

C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10 °C.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C) sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind Pffropfpolymerisate, die durch Pffropfreaktion von

I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40, Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35, Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pffropfgrundlage erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pffropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ des Pffropfpolymerisats C) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μ m, betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pffropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten C) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pffropfmonomeren in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind z.B. auch Pffropfpolymerisate aus

(a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfpfgrundlage und

(b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfpfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pfpfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

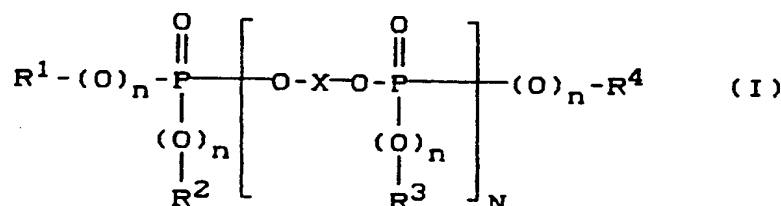
Weitere geeignete Pfpfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat E) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Pfpfpolymerisat C) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel ein oligomeres Phosphat der Formel (I):



In der Formel bedeuten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt sind C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder auch die chlorierten oder bromierten Derivate davon.

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

- 5 N kann Werte zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener oligomerer Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 0,5 und 5.

Komponente E

10

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76, Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl und Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 - 494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 - 1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugten fluorierten Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate C) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 μm , insbesondere 0,1 bis 0,6 μm , mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E) in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , insbesondere von 0,08 bis 10 μm , vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pffropfpolymerisate C) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E) bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C , insbesondere von 50 bis 100°C . Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C , bevorzugt 70 bis 100°C , getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern, Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 °C bis 330 °C in üblichen

5 Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie

10 Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330 °C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vor-

15 zugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20 °C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für

20 herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

30 Beispiele

Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in

35 Methylenchlorid bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

Lineares Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität I.V. = 0,85 dl/g, gemessen in Phenol/o-

40 Dichlorbenzol (1:1) bei 25 °C, und einer Konzentration von 0,5 g/dl (Melinar B 90 S der Firma ICI).

Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew.-Teile

45 teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente D

50 m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroflex RDP der Firma Akzo)

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis

55 Pfropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoff-

gehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

Herstellung von E

- 5 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95 °C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 - (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100 °C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

- 15 Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgte auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260 °C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgte nach Methode ISO 180 IA an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgte gemäß DIN 53 460.

- 20 Das Spannungsrißverhalten wurde an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm³, Massetemperatur 260 °C untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bei Zimmertemperatur im Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung ϵ_x betrug 0,2 - 2,4 %. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit der Vordehnung beurteilt.

- 25 Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

- Aus der Tabelle geht hervor, daß die Formmassen eine Eigenschaftskombination aus hoher Kerbschlagzähigkeit und sehr guter Spannungsrißbeständigkeit zeigen. Selbst nach einer Lagerung von 5 Minuten im Testmedium trat noch kein Bruch der Prüfkörper auf. Ergänzt wird diese günstige Eigenschaftskombination durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit und eine störungsfreie Oberflächenbeschaffenheit.
- 30

35

40

45

50

55

Tabelle

Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Komponenten E A B C D [Gew.-Teile]					a_{K_2} [kJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	Bruch bei c_x [%]	Oberflächen- qualität 1)
1	76	5	5	12	4	60	97	2,4 ²)	+
2	77	5	5	11	4	60	100	2,4 ²)	+
3	76	5	5	10	4	56	103	2,4 ²)	+
4	77	5	5	9	4	57	105	2,4 ²)	+

1) + heller Rohnton, keine Oberflächenstörungen
- Rohnton dunkler, Oberflächenstörungen

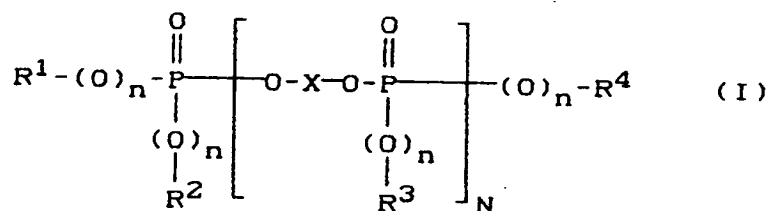
2) nach 5 Minuten noch nicht gebrochen

Patentansprüche

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
 - B) 0,5 bis 40 Gew.-% eines Polyalkylenterephthalats,

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Pfpfopolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (I),



worin

- 15 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,
 n unabhängig voneinander 0 oder 1,
 N 0,5 bis 5 und
 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen
 20 bedeuten,

und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

- 25 2. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
- 30 3. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 30 Gew.-Teile eines Polyalkylenterephthalats B.
- 35 4. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfpfopolymerisate hergestellt durch Copolymerisation von
 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf
 5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .
- 40 5. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
- 45 6. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 2 bis 15 Gew.-Teile an oligomerer Phosphorverbindung D.
- 50 7. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D ein oligomeres Phosphat oder eine Mischung oligomerer Phosphate.
- 55 8. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D ein oligomeres Phosphat, bei dem $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.
9. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleiermittel und Antistatika.
10. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 594 021 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93116415.6**

22 Anmeldetag: **11.10.93**

51 Int. Cl.5: **C08L 69/00, C08K 5/51,
C08K 5/521, //(C08L69/00,
67:02,51:04,27:18)**

30 Priorität: **22.10.92 DE 4235642**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.94 Patentblatt 94/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **18.05.94 Patentblatt 94/20**

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**

Gneisenaustrasse 15a

D-41539 Dormagen(DE)

Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**

Wolfskaul 4

D-51061 Köln(DE)

Erfinder: **Beicher, Horst, Dipl.-Ing.**

Seidenstrasse 11

D-47918 Tönisvorst(DE)

54 **Flammwidrige Formmassen.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch einen Zusatz von Polyalkylenterephthalat und einem oligomeren Phosphat im mechanischen Eigenschaftsniveau sowie in der thermischen Stabilität wesentlich verbessert sind.

EP 0 594 021 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6415

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y D	EP-A-0 305 816 (BAYER AG) * Ansprüche 1,9,10 * & US-A-5 030 675 ---	1-10	C08L69/00 C08K5/51 C08K5/521 //(C08L69/00, 67:02,51:04, 27:18)
Y D	WO-A-90 03417 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Seite 6, Zeile 19 - Zeile 36; Ansprüche 1-10 * & EP-A-0 363 608 ---	1-10	
A	EP-A-0 186 011 (BASF AG) ---	1,4	
A	WO-A-86 04078 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Ansprüche 1,2 * -----	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08K C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. März 1994	Prüfer Caturla Vicente, V
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	